

DOCKET NO.: 261982US0PCT

10/518389
DT15 Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Robert PARKER et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/06885
INTERNATIONAL FILING DATE: June 30, 2003
FOR: CHIRAL 3,4-DIHYDRO-2H-PYRAN COMPOUNDS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

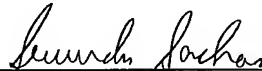
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 29 530.1	01 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/06885. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PTO 30 DEC 2004

PCT/EP 03 / 06885

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/518389

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 04 SEP 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 29 530.1

Anmeldetag: 01. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindungen

IPC: C 07 D, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

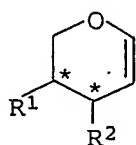
München, den 03. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

Patentansprüche

1. Chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I

5



(I)

10

und deren Diastereomere, in welchen bedeuten

15

 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Gruppierungen $P-Y^1-A^1-Y^2-M-Y^3-(A^2)_m-Y^4-$

mit

20

 A^1 , A^2 Spacer mit ein bis 30 Kohlenstoffatomen,

M mesogene Gruppe,

25

 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -CO-,
-CO-O-, -O-CO-, -CO-N(R)-, -(R)N-CO-, -O-CO-O-,
-O-CO-N(R)-, -(R)N-CO-O- oder -(R)N-CO-N(R)-,R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

30

P Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, eine polymerisierbare oder zur Polymerisation geeignete Gruppe oder ein Rest, welcher eine polymerisierbare oder zur Polymerisation geeignete Gruppe trägt, und

35

m Werte von 0 oder 1,

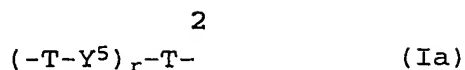
40

wobei die Variablen A^1 , A^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , M, P und der Index m der Gruppierungen R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, dass für den Fall, dass der Index m gleich 0 ist, mindestens eine der zu A^2 benachbarten Variablen Y^3 und Y^4 eine chemische Bindung bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, in welchen die mesogene Gruppe M der Formel Ia

45

6



entspricht, worin die Variablen bedeuten

5 T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte carbo- oder heterocyclische Reste

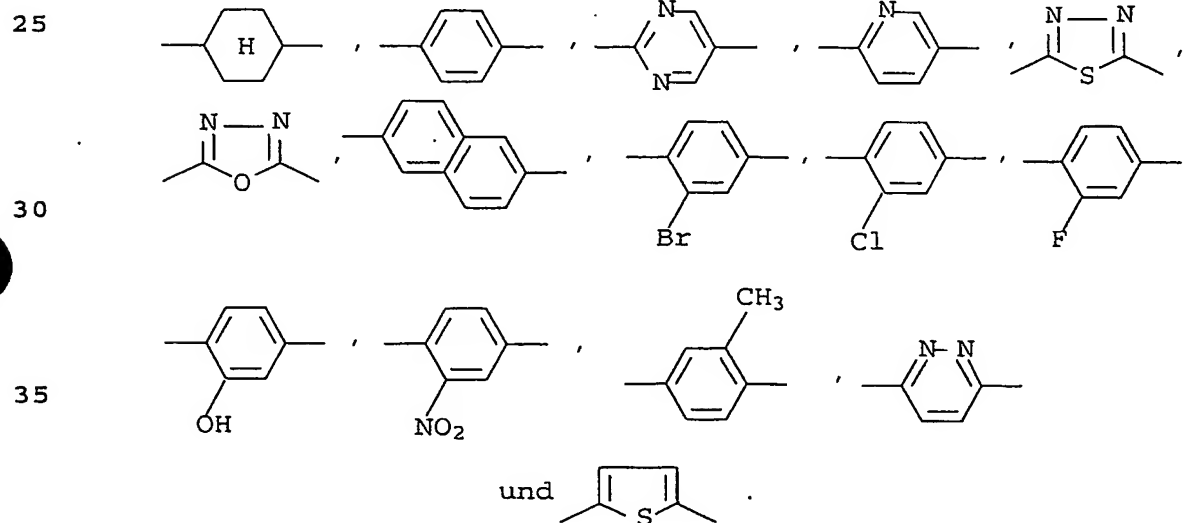
Y⁵ -chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-,
 10 -O-CO-, -CO-N(R)-, -(R)N-CO-, -O-CO-O-, -O-CO-N(R)-,
 -(R)N-CO-O- oder -(R)N-CO-N(R)- und

R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

15 r Werte von 0, 1, 2 oder 3, wobei für r > 0 sowohl die Variablen T als auch die Variablen Y⁵ untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, in welchen in der mesogenen Gruppe der Formel Ia der Gruppierungen R¹ und R² der Index r unabhängig voneinander die Werte 0 oder 1 annimmt.

4. Verbindungen nach Anspruch 2 oder 3, in welchen T ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



40 5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, in welchen in den Gruppierungen R¹ und R² m jeweils gleich 0 ist, Y³ einer chemische Einfachbindung und Y⁴ -O-, -CO-O-, -O-CO-O-, oder -(R)N-CO-O- entspricht, wobei die Variablen Y⁴ untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können.

45

3

6. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Systeme.
- 5 7. Flüssigkristalline Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eine chirale Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
- 10 8. Polymerisierbare flüssigkristalline Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eine chirale Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
- 15 9. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 oder 8 für die Herstellung optischer Bauelemente.
10. Optische Bauelemente, welche unter Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 oder 8 hergestellt worden sind.
- 20 11. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten.
- 25 12. Bedruckte oder beschichtete Substrate, welche unter Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 hergestellt worden sind.
13. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Dispersionen und Emulsionen.
- 30 14. Dispersionen und Emulsionen, welche unter Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 hergestellt worden sind.
15. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Filmen.
- 35 16. Filme, welche unter Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 hergestellt worden sind.
17. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Pigmenten.
- 40 18. Pigmente, welche unter Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 hergestellt worden sind.

Chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindungen und deren Diastereomere und die Verwendung dieser Verbindungen als chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Systeme.

- 10 Weiter betrifft die Erfindung nicht polymerisierbare oder polymerisierbare flüssigkristalline Zusammensetzungen, welche mindestens eine erfindungsgemäße chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindung enthalten, die Verwendung dieser nicht polymerisierbaren oder polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen für
- 15 die Herstellung optischer Bauelemente, die Verwendung der polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten, zur Herstellung von Dispersionen und Emulsionen, Filmen oder Pigmenten sowie solche optischen Bauelemente, bedruckte oder beschichtete Substrate, Dispersionen und
- 20 Emulsionen, Filme und Pigmente.

- Zur Herstellung cholesterischer Flüssigkristallmischungen bedient man sich meist eines flüssigkristallinen (nematischen) Basismaterials und eines oder mehrerer optisch aktiver Dotierstoffe. Hier-
- 25 durch lassen sich die optischen Eigenschaften der Mischung durch einfache Veränderung des Verhältnisses von Nemat zu Dotierstoff variieren. Um jedoch mögliche negative Einflüsse des Dotierstoffs auf die sonstigen Eigenschaften des nematischen Wirtssystems, wie z.B. Phasenverhalten und -breite, klein zu halten, sind besonders
- 30 Dotierstoffe gefragt, welche bereits in kleinen Zugaben große Änderungen in den optischen Eigenschaften bewirken.

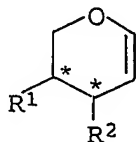
- Chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Phasen sind in großer Zahl aus der wissenschaftlichen und Patentliteratur bekannt. Umso
- 35 erstaunlicher ist es, dass chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindungen als Dotierstoffe für flüssigkristalline Systeme offensichtlich noch nicht in Betracht gezogen wurden.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, weitere
- 40 chirale Verbindungen bereitzustellen, welche für die Herstellung von cholesterisch-flüssigkristallinen Zusammensetzungen geeignet sind, ein relativ hohes Verdrillungsvermögen besitzen und dementsprechend bereits in vergleichsweise kleinen Mengen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des flüssigkristallinen
- 45 Wirtssystems zeigen.

2

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die chiralen Verbindungen der allgemeinen Formel I

5



(I)

10

und deren Diastereomere gelöst.

Hierbei bedeuten

15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Gruppierungen $P-Y^1-A^1-Y^2-M-Y^3-(A^2)_m-Y^4-$

mit

20 A^1 , A^2 Spacer mit ein bis 30 Kohlenstoffatomen,

M mesogene Gruppe,

 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-,25 -O-CO-, -CO-N(R)-, -(R)N-CO-, -O-CO-O-, -O-CO-N(R)-,
-(R)N-CO-O- oder -(R)N-CO-N(R)-,

R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

30 P Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, eine polymerisierbare oder zur Polymerisation geeignete Gruppe oder ein Rest, welcher eine polymerisierbare oder zur Polymerisation geeignete Gruppe trägt, und

35 m Werte von 0 oder 1,

wobei die Variablen A^1 , A^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , M, P und der Index m der Gruppierungen R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, dass für den Fall, dass der Index m gleich 0

40 ist, mindestens eine der zu A^2 benachbarten Variablen Y^3 und Y^4 eine chemische Bindung bedeutet.

Als Spacer A^1 und A^2 kommen alle dem Fachmann für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel

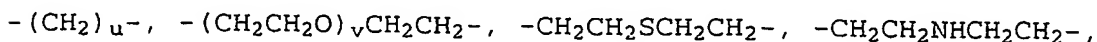
45 ein bis 30, vorzugsweise ein bis 12, besonders bevorzugt ein bis sechs Kohlenstoffatome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette, z.B. durch nicht be-

3

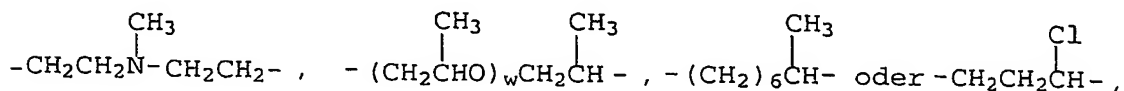
nachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Imino- oder Alkyliminogruppen wie beispielsweise Methyliminogruppen, unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

5

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:



10



15

wobei u für 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 12, v für 1 bis 14, vorzugsweise 1 bis 5, und w für 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 3, steht.

Bevorzugte Spacer sind Ethylen, Propylen, n-Butylen, n-Pentylen und n-Hexylen.

20

Als mesogene Gruppen M können alle dem Fachmann als solche geeignete Gruppen dienen.

Insbesondere kommen mesogene Gruppen der Formel Ia

25



in Betracht, worin die Variablen bedeuten

30

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte carbo- oder heterocyclische Reste

35

Y^5 -chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-N(R)-, -(R)N-CO-, -O-CO-O-, -O-CO-N(R)-, -(R)N-CO-O- oder -(R)N-CO-N(R)- und

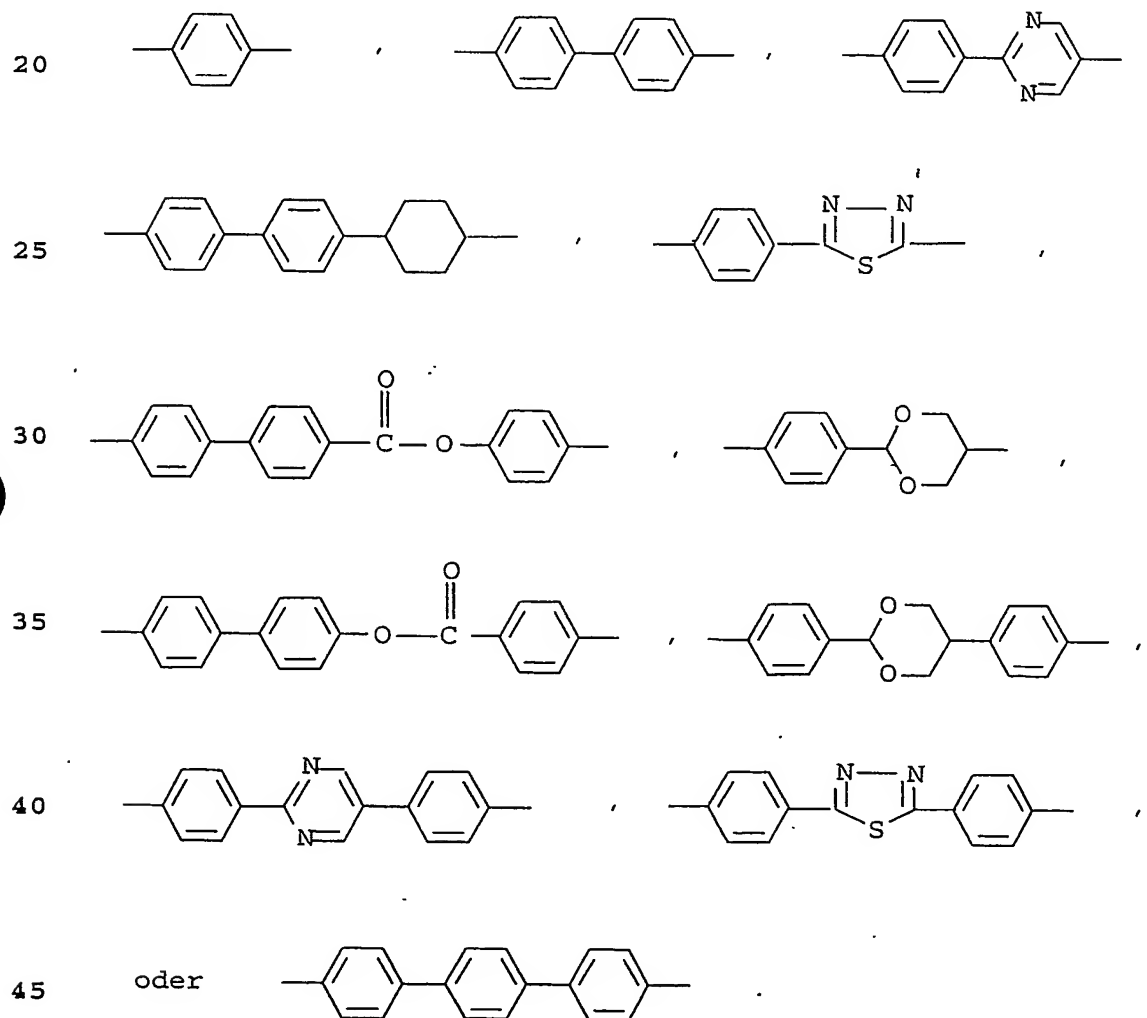
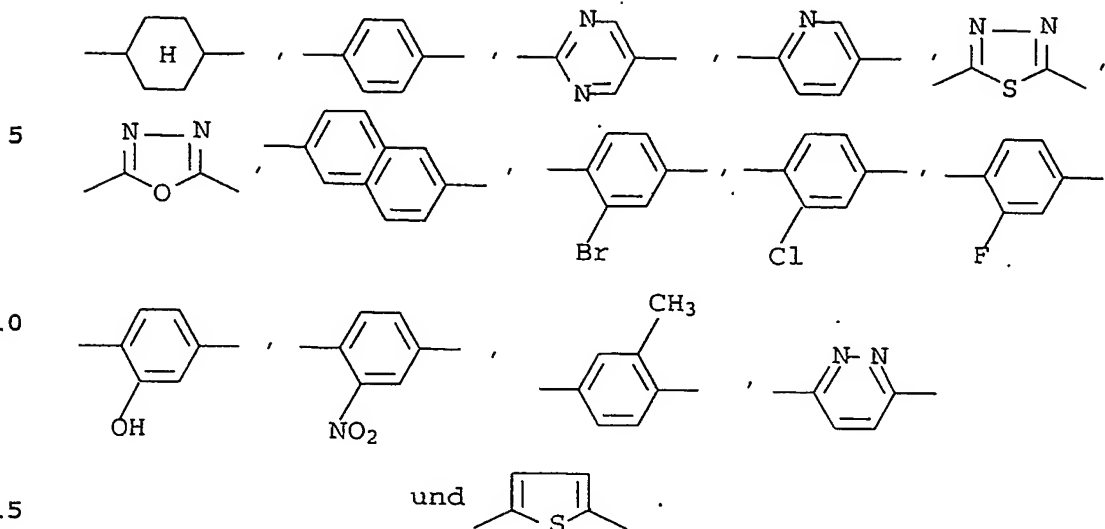
40

r Werte von 0, 1, 2 oder 3, wobei für $r > 0$ sowohl die Variablen T als auch die Variablen Y^5 untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können.

Die Reste T können durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Formyl, Nitro, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_{20} -Monoalkylaminocarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyloxy oder C_1 - C_{20} -Alkylcarbonylamino substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:

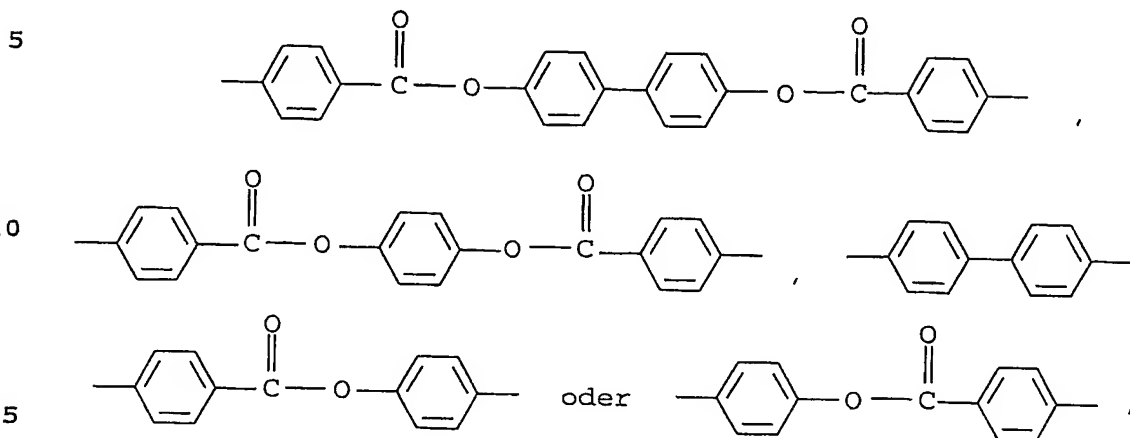
45

4



5

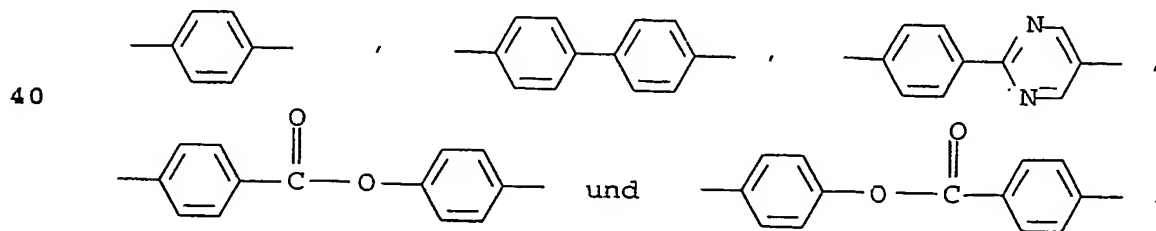
Weitere mögliche mesogene Gruppen M gehorchen den folgenden Formeln:



Die zuvor gezeigten (unsubstituierten) mesogenen Gruppen können natürlich entsprechend der oben gegebenen Beispiele für mögliche Reste T noch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Formyl, Nitro, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₂₀-Monoalkylaminocarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy oder C₁-C₂₀-Alkylcarbonylamino substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind vor allem kurzkettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonylamino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

Bevorzugte 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindungen sind hierbei solche, in welchen in der mesogenen Gruppe der Formel Ia der Gruppierungen R¹ und R² der Index r unabhängig voneinander die Werte 0 oder 1 annimmt.

Insbesondere sind als mesogene Gruppen der Gruppierungen R¹ und R² zu nennen



Darüber hinaus können diese mesogenen Gruppen, wie zuvor erwähnt, zusätzlich noch substituiert sein.

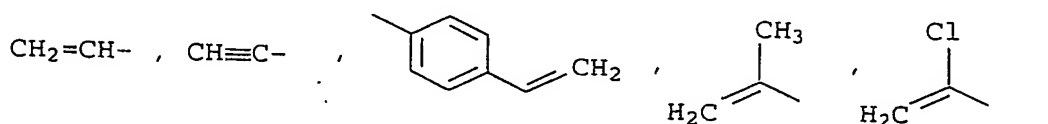
6

Als C₁-C₁₂-Alkyl für P sind verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₂-Alkylketten zu nennen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl und n-Dodecyl.

Bevorzugtes Alkyl für P sind die verzweigten oder unverzweigten C₁-C₆-Alkylketten, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl.

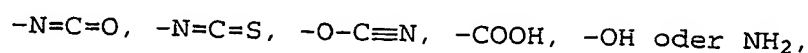
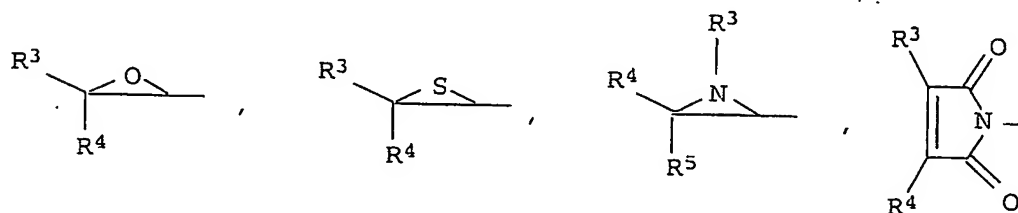
Als polymerisierbare oder zur Polymerisation geeignete Gruppe oder als Rest, welcher eine polymerisierbare oder zur Polymerisation geeignete Gruppe trägt (nachfolgend werden solche Gruppen oder Reste auch einfach als "reaktive Reste" bezeichnet), kommen für P in Frage:

25



30

35



wobei die Reste R³ bis R⁵ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeuten.

Von den polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren. Die anderen genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen

zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Polyamiden kondensiert werden. Die Maleinimido-
gruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation
5 mit olefinischen Verbindungen, wie beispielsweise Styrol oder Verbindungen, welche Styrolstrukturelemente enthalten.

Die komplementären reaktiven Reste können dabei, zusammen mit den ihnen entsprechenden reaktiven Resten, in ein und derselben er-
10 findungsgemäßen 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindung zugegen sein (so dass diese Verbindung potenziell auch mit sich selbst polymerisieren kann) oder in einer weiteren erfindungsgemäßen 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindung. Diese komplementären reaktive Reste können sich aber auch, zusammen mit den entsprechenden reaktiven Res-
15 ten, in ein und derselben (Hilfs-)Verbindungen oder in weiteren solchen (Hilfs-)Verbindungen befinden.

Als polymerisierbare Gruppe ist insbesondere der Acrylat-, Methacrylat- sowie der Vinylrest hervorzuheben.

20 Erfindungsgemäß finden die Verbindungen der Formel I und deren bevorzugte Ausführungsformen Verwendung als chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Systeme. Der Begriff "flüssigkristalline Systeme" sei hierbei nicht nur auf Systeme beschränkt, in welchen
25 ein oder mehrere Bestandteile bereits per se (im interessierenden Temperaturbereich) flüssigkristalline Eigenschaften besitzen und diese auch im System vorhanden sind, vielmehr sind hierunter auch solche Systeme zu verstehen, in welchen sich erst durch Mischen der Komponenten oder auch erst durch Zumischen der chiralen er-
30 findungsgemäßen Verbindungen flüssigkristallines Verhalten manifestiert (z.B. lyotrope Systeme). Anzumerken sei hier ferner, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht bereits selbst flüssigkristallines Verhalten aufweisen müssen.

35 Beansprucht werden weiter flüssigkristalline und polymerisierbare flüssigkristalline Zusammensetzungen, welche mindestens eine chirale Verbindung der Formel I oder einer bevorzugten Ausführungsform enthalten.

40 Unter den flüssigkristallinen Zusammensetzungen sind hier insbesondere nicht polymerisierbare Zusammensetzungen gemeint, welche unter üblichen Bedingungen nicht zur Ausbildung von Polymerisations- oder Kondensationsprodukten befähigt sind. Diese Zusammensetzungen lassen sich etwa durch Vermischen geeigneter, kommer-
45 ziell erhältlicher flüssigkristalliner Materialien, wie sie zum Beispiel für aktive LC-Schichten in der Displaytechnik Verwendung finden, mit einer oder mehreren der erfindungsgemäßen Verbindun-

gen herstellen. In letzteren entspricht P in Formel I dementsprechend Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl.

Erfindungsgemäß wird die Verwendung dieser (nicht polymerisierbaren) flüssigkristallinen Zusammensetzungen für die Herstellung optischer Bauelemente, wie z.B. LCDs, beansprucht. Solchermaßen erhaltene optische Bauelemente werden erfindungsgemäß ebenfalls beansprucht.

- 10 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind polymerisierbare flüssigkristalline Zusammensetzungen. Hierunter sind insbesondere solche Zusammensetzungen zu verstehen, in welchen mindestens einer der Bestandteile unter üblichen Bedingungen zur Ausbildung von Polymerisations- oder Kondensationsprodukten befähigt ist.

Je nach Anzahl der reaktiven Reste in den Bestandteilen dieser Zusammensetzungen, lässt sich der gewünschte Polymerisations-, Vernetzungs- und/oder Kondensationsgrad nach erfolgter Polymerisation oder Kondensation einstellen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I besitzen in solchen Zusammensetzungen mindestens eine, vorzugsweise zwei reaktive Reste P in den Gruppierungen R^1 und/oder R^2 . Diese Zusammensetzungen lassen sich leicht durch Vermischen geeigneter polymerisierbarer, flüssigkristalliner Materialien mit einer oder mehreren der erfindungsgemäßen Verbindungen herstellen. Geeignete polymerisierbare, flüssigkristalline Verbindungen sind beispielsweise in den WO-Schriften 95/22586, 95/24454, 95/24455, 96/04351, 96/24647, 97/00600, 97/34862 und 98/47979 sowie der deutschen Offenlegungsschrift 198 35 730 beschrieben und entsprechen im Wesentlichen dem schematischen Aufbau P-Y-A-Y-M-Y-A-Y-P, worin die Variablen P, Y, A und M analoge Bedeutungen wie die Variablen P, Y^1 bis Y^4 , A^1 , A^2 und M in Formel I besitzen.

- 35 Erfindungsgemäß wird die Verwendung dieser polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen für die Herstellung optischer Bauelemente, wie z.B. Polarisatoren oder Filtern, beansprucht.
- 40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zudem solche optischen Bauelemente, welche unter Verwendung dieser erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen erhalten wurden.
- 45 Erfindungsgemäß finden die beanspruchten polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen Verwendung zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten. Hierbei können diese Zusammensetzungen

gen noch weitere Zusätze enthalten. Als solche kommen in Frage Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Photoinitiatoren, Reaktivverdünnern und Verdünnungsmitteln, Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Entschäumern und Entlüftern, Gleit- und
5 Verlaufshilfsmitteln, thermisch härtenden oder strahlenhärtenden Hilfsmitteln, Substratnetz Hilfsmitteln, Netz- und Dispergierhilfsmitteln, Hydrophobierungsmitteln, Haftvermittlern und Hilfsmitteln zur Verbesserung der Kratzfestigkeit, Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Farbstoffen und Pigmenten und Zu-
10 sätze ausgewählt aus der Gruppe der Licht-, Hitze- und/oder Oxidationsstabilisatoren.

Die chemisch-physikalische Natur dieser Zusätze wird ausführlich in der Schrift WO 00/47694 gewürdigt. Weiter sind darin flüssig-
15 kristalline Stoffgemenge beschrieben, als welche auch die erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen, gegebenenfalls in Mischung mit den zuvor erwähnten Zusätzen, anzusprechen sind. Die in vorliegender Anmeldung beanspruchten polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen kön-
20 nen, gegebenenfalls in Mischung mit besagten Zusätzen, dementprechend wie in der Schrift WO 00/47694 ausgeführt, als Bedruckungs- und Beschichtungsmittel für Substrate eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden weiter bedruckte oder
25 beschichtete Substrate beansprucht, welche unter Verwendung der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzungen, gegebenenfalls in Mischung mit den zuvor erwähnten Zusätzen, hergestellt worden sind.

30 Als solche Substrate kommen neben Papier- und Kartonageprodukten, beispielsweise für Tragetaschen, Zeitschriften, Broschüren, Geschenkverpackungen und Verpackungsmaterialien für Gebrauchs-, Genuss- und Luxusgüter, auch Folien, etwa für dekorative und nichtdekorative Verpackungszwecke, sowie Textilien jedweder Art und
35 Leder in Frage.

Weitere Substrate sind aber auch Güter der (Unterhaltungs-)Elektronik, wie etwa MC-, MD-, DVD- und Videorecorder, Fernseher, Radios, Telefone/Handys usw. und EDV-Geräte, Güter aus dem Freizeit-, Sport-, Haushalts- und Spielsektor, wie etwa Fahrräder, Kinderfahrzeuge, Skier, Snow- und Surfboards, Inline-Skater und Roll- und Schlittschuhe sowie Haushaltsgeräte. Darüber hinaus sind unter solchen Substraten beispielsweise auch Schreibutensilien und Brillengestelle zu verstehen.

Weitere Substrate sind aber auch im Bausektor anzutreffende Oberflächen, wie Gebäudewände oder auch Fensterscheiben. In letzterem Fall kann neben einem dekorativen auch ein funktioneller Effekt gewünscht sein. So ist es möglich, Mehrfachschichten auf dem Fenstermaterial zu erzeugen, deren einzelne Schichten verschiedene chemisch-physikalische Eigenschaften besitzen. Werden etwa einzelne Schichten der polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen entgegengesetzter Verdrillung (durch Verwendung des einen Enantiomeren sowie seines optischen Antipoden als Dotierstoff gemäß vorliegender Erfindung) oder einzelne Schichten von vernetzten cholesterisch flüssigkristallinen Zusammensetzungen gleicher Gangrichtung aber jeweils unterschiedlicher Ganghöhe und somit unterschiedlicher Reflektionseigenschaften (durch Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen an Dotierstoff gemäß vorliegender Erfindung) aufgebracht, so können gezielt bestimmte Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche des Lichtspektrums reflektiert werden. Hierdurch ist beispielsweise eine IR- oder UV-reflektierende Fensterbeschichtung möglich. Zu diesem Aspekt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, speziell Wärmeisolationsbeschichtungen, sei auch auf die Schrift WO 99/19267 verwiesen.

Beansprucht wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen zur Herstellung von Dispersionen und Emulsionen, welche bevorzugt auf Wasser basieren. Zur Herstellung solcher Dispersionen und Emulsionen sei auf die Schriften WO 96/02597 und WO 98/47979 verwiesen, in welchen die Herstellung von Dispersionen und Emulsionen unter Verwendung von flüssigkristallinen Materialien beschrieben ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mithin solche Dispersionen und Emulsionen, welche unter Verwendung der erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen hergestellt wurde. Diese Dispersionen und Emulsionen können ebenfalls zum Bedrucken und Beschichten von Substraten, wie sie beispielhaft zuvor bereits beschrieben wurden, verwendet werden.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen zur Herstellung von Filmen ist weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Unter solchen Filmen sind insbesondere selbsttragende Schichten zu verstehen, wie sie durch Polymerisation der Zusammensetzungen erhalten werden. Diese Filme können sich auf Substraten bzw. Unterlagen befinden, welche so beschaffen sind, dass deren leichte Ablösung und Übertragung auf andere Substrate oder Unterlagen zum permanenten Verbleib durch geeignete Maßnahmen möglich ist. Solche

11

Filme sind beispielsweise im Bereich der Folienbeschichtung und in Kaschierverfahren verwendbar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend auch
5 solche Filme, welche unter Verwendung der erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen hergestellt worden sind.

Weiter wird die Verwendung der erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen zur Herstellung von
10 Pigmenten beansprucht.

Die Herstellung solcher Pigmente ist bekannt und beispielsweise ausführlich in der Schrift WO 99/11733 beschrieben. Darüber hinaus
15 lassen sich aber auch in Form und Größe voreingestellte Pigmente unter Verwendung von Drucktechniken oder mit Hilfe von Netzen, in deren Zwischenräumen sich die polymerisierbare Zusammensetzung befindet, herstellen. Der nachfolgenden Polymerisation oder Kondensation der flüssigkristallinen Zusammensetzung
20 schließt sich hierbei das Ab- bzw. Herauslösen vom Substrat bzw. aus dem Netz an. Diese Vorgehensweisen sind in den Schriften WO 96/02597, WO 97/27251, WO 97/27252 und EP 0 931 110 ausführlich beschrieben.

25 Die polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen werden mit Hilfe ihrer reaktiven Gruppen und abhängig von deren chemischer Natur durch Kondensation oder radikalische oder ionische Polymerisationsverfahren, welche durch photochemische Reaktionen gestartet werden können, in Polymere mit eingefrorener flüssig-
30 kristalliner Ordnungsstruktur überführt werden.

Diese Pigmente können einschichtig (homogen) sein oder einen Mehrschichtaufbau aufweisen. Letztere Pigmente sind jedoch üblicherweise nur herstellbar, wenn Beschichtungsverfahren zur Anwendung
35 kommen, in welchen sukzessive mehrere Schichten übereinander erzeugt und abschließend einer mechanischen Zerkleinerung unterworfen werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch aus solchen
40 erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen hergestellte Pigmente.

Beispiele

A. Allgemeines:

5 A.I. Chromatographische Methoden:

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolien (Merck, Kieselgel 60, F₂₅₄) verfolgt. Die Detektion erfolgte durch UV-Absorption sowie Ansprühen mit einer
10 10%igen ethanolischen Schwefelsäure und anschließender Wärmebehandlung.

Säulenchromatographische Trennungen erfolgten mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (230-400 mesh, Korngröße 0,040-0,063 mm, Merck) mit den jeweils angegebenen destillierten Laufmitteln.
15 Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter der entsprechenden Qualitätsbezeichnung von der Firma Fluka bezogen oder nach gängigen Methoden getrocknet und über frisch aktiviertem Molekularsieb aufbewahrt.

20

A.II. Angaben zur Analytik:

Optische Drehungen: Perkin-Elmer-Polarimeter PE' 243 oder 341 bei der Natrium-D-Linie (589 nm), 10-cm-Küvettenlänge, Konzentrationsangabe $[c] = [g/100\text{ ml}]$.
25

NMR-Spektroskopie: Bruker-AMX 200, Bruker-AMX 400 oder DRX 500 im Automationsbetrieb; Auswertung nach 1. Ordnung. Als interner Standard wurde TMS genutzt, oder auf die charakteristischen Lösungsmittelsignale geeicht.
30

Phasenumwandlungen (unkorrigiert): Olympus BH-Polarisationsmikroskop mit Mettler FP 82 Heiztisch; flüssigkristalline Phasenzuordnung aufgrund charakteristischer Texturen.
35

HTP-Messungen (HTP: helical twisting power): Linsen-Variante der Grandjean-Cano-Methode, 0,5-6 Mol-% in ZLI 1840 (kommerziell erhältliches flüssigkristallines Produkt der Fa. Merck); Angabe der HTP: 15 °C unter Klärpunkt. Die Bestimmung der HTP-Vorzeichen erfolgte anhand von Kontaktmischungen mit cholesterischen Mesophasen bekannten Vorzeichens durch Beobachtung der nematischen Kompensationslinie.
40

Die Abkürzungen K, Ch, BP, N, S_A und I bei der Bestimmung der Phasenumwandlungen stehen für kristallin, cholesterisch, Blue Phase, nematisch, smektische A-Phase und isotrop respektive.
45

A.III. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV):

AAV-1: Veresterung nach der DCC-Methode (DCC: N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid)

5

Eine Lösung des Alkohols oder Phenols (1,0 eq.), der Carbonsäure (1,1 eq.), des N,N'-Dicyclohexylcarbodiimids (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %; ca. 1,1 - 1,7 eq.) und katalytische Mengen 4-Pyrrolidinopyridins (Fa. Aldrich, Reinheit 98 %; ca. 0,01 eq.) wird in wasserfreiem Dichlormethan bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Der gebildete N,N'-Dicyclohexylharnstoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand wie beschrieben gereinigt.

15 AAV-2: Basische Deacetylierung mit Natriummethanolat

Je 1 mmol des Esters wird in 5 ml absolutem Methanol gelöst und mit einer katalytischen Menge Natriummethanolat bis zur basischen Reaktion versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit saurem Ionenaustauscher (Amberlite IR 120 H⁺-Form) neutralisiert, 20 filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

AAV-3: Veresterung nach der Imidazolidmethode

25 Pro Äquivalent zu veresternder Hydroxyfunktion werden zunächst ein Äquivalent N,N'-Carbonyldiimidazol (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %) und ein Äquivalent der Carbonsäure in 2-5 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid unter Stickstoffatmosphäre unter CO₂-Entwicklung leicht erwärmt. Je nach Carbonsäure ist die Reaktion nach 30 5-120 Minuten beendet (Lösung 1). Dann wird bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung 2 von 1 mmol des Alkohols in 2 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid mit einer katalytischen Menge Natrium versetzt. Nach vollständiger Auflösung des Natriums wird diese Lösung unter Stickstoffatmosphäre zu der anfänglich 35 hergestellten Lösung 1 des Carbonsäureimidazolids getropft und ggf. je nach Reaktionsgeschwindigkeit auf 40 °C bis maximal 80 °C unter Rühren erwärmt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wie jeweils angegeben gereinigt.

40

AAV-4: Basische Deacetylierung mit Natriumcarbonat

Je 1 g des Esters wird je 10 ml absolutem Methanol gelöst und mit 1 g Natriumcarbonat versetzt. Nach 3-12 h Rühren bei Raumtemperatur wird unter Verwendung von Celite® (Fa. Aldrich) das Natriumcarbonat abfiltriert, die Lösung mit saurem Ionenaustauscher (Am-

berlite® IR 120 H⁺-Form; Fa. Aldrich) neutralisiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

AAV-5: Veresterung von Alkoholen und Phenolen mit Carbonsäurechloriden

Eine katalytische Menge 4-Pyrrolidinopyridin (ca. 0,01 eq.) und 1 Äquivalent des Alkohols oder Phenols werden unter Stickstoffatmosphäre in eine wasserfreie Lösung aus Dichlormethan und Pyridin 10 1:1 (je 2 ml Lösung pro 1 mmol des Alkohols oder Phenols) gegeben. Unter Rühren werden 1,05 Äquivalente des Carbonsäurechlorids pro Hydroxyfunktion (gelöst in möglichst wenig wasserfreiem Dichlormethan) langsam zu dem Ansatz zugetropft. Nach Reaktionsende wird der Reaktionsansatz mit Dichlormethan verdünnt und mit 2 M 15 Salzsäurelösung neutralisiert sowie einmal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird wie jeweils angegeben gereinigt.

20 AAV-6: Selektive Entschützung von Phenylacetaten mit Guanidin-Hydrochlorid

1 mmol Guanidin-Hydrochlorid (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %) wird in 10 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 0,9 Äquivalenten Natriummethanolat 25 fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird zu einer Lösung von 1 mmol des Phenylacetats in 50 ml Methanol gegeben und der entstehende Essigsäuremethylester bei 40 °C und 270 mbar am Rotationsverdampfer zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt. Die Aufarbeitung kann nach zwei Methoden erfolgen: 30

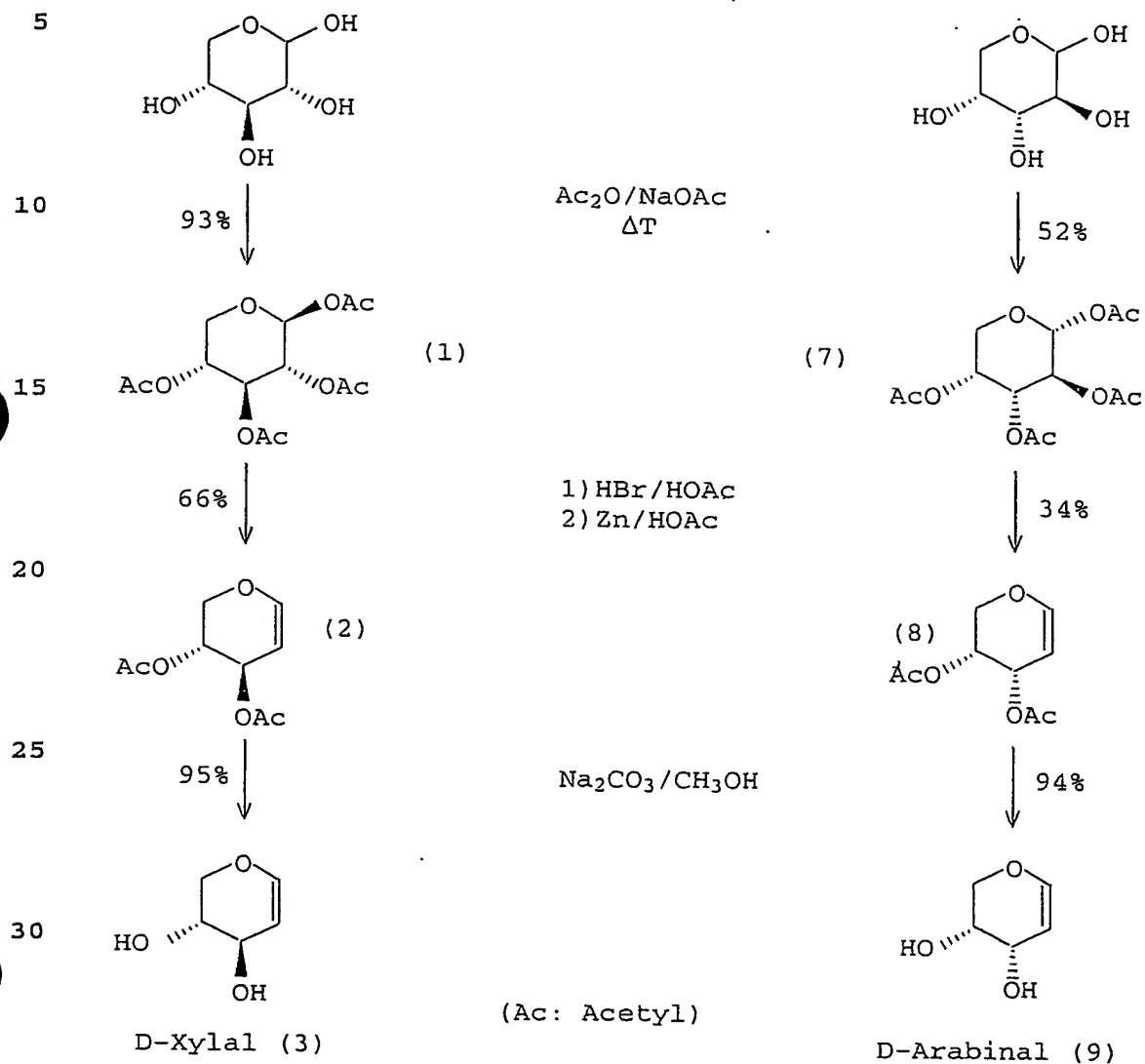
Methode 1: Der im Vakuum zur Trockne eingeengte Reaktionsansatz wird mit je 50 ml 1 M Salzsäure und Dichlormethan versetzt und so lange gerührt, bis keine ungelösten Rückstände mehr vorhanden 35 sind. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

40 Methode 2: Der im Vakuum zur Trockne eingeengte Reaktionsansatz wird in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst, mit 1 M Salzsäure angesäuert und unter Rühren langsam in 100 ml destilliertes Wasser gegeben. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, in Dichlormethan gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel 45 im Vakuum entfernt.

15

B. Synthese von Glycalen der Pentosereihe

Schema 1:



B.I. Synthese von D-Xylal (3)

B.I.1. Synthese von 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- β -D-xylopyranose (1)

40 Zu einer gerührten Suspension aus 43 g Natriumacetat in 236 ml
 Essigsäureanhydrid werden 50,0 g (0,33 mol) D-Xylose (Fa. Al-
 drich, Reinheit 99 %) portionsweise bei 115 °C nach dem Entfernen
 der Wärmezufuhr so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 118 °C
 steigt. Danach wird zwei Stunden bei 115 °C gerührt. Nach dem Ab-
 45 kühlen auf Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz auf 1 Liter
 Eiswasser gegossen, mit 500 ml Dichlormethan versetzt und 12
 Stunden gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal

16

mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, mit 250 ml Wasser nachgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird mit Aktivkohle versetzt, nach viertelstündigem Rühren die Aktivkohle abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

Summenformel: $C_{13}H_{18}O_9$ (MG = 318,28 g/mol), Ausbeute: 98 g (0,31 mol, 93 %);

10

Charakterisierung: farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = -20,5$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$); Schmp.: 127 °C; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

15 B.I.2. Synthese von 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal (2)

56,00 g (0,176 mol) der Verbindung 1 werden in 15 ml Essigsäureanhydrid und 15 ml Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0 °C gibt man tropfenweise 100 ml Bromwasserstoffsäure/Eisessig (33 %ig) hinzu und läßt bei Raumtemperatur 2 h rühren. Die rohe Acetobromxylose-Lösung wird bei 0 °C zu einer Reduktionsmischung aus 47,48 g Natriumacetat-Trihydrat, 300 ml Aceton, 80 ml destilliertem Wasser, 80 ml Essigsäure und 250 g aktiviertem Zinkpulver im Laufe von 1,5 h zugetropft. Dabei darf die Temperatur 10 °C nicht übersteigen. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 0 °C und dann noch weitere 1,25 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man vom Zink abfiltriert hat, wird der Filterrückstand mit einem Essigsäure/Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen. Danach wird die Lösung einmal mit Eiswasser und dreimal mit kaltem Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt flashchromatographisch über eine Kieselgelfiltration (Petrolether (50/70)/Diethylether, 3:1).

35

Summenformel: $C_9H_{12}O_5$ (MG = 200,19 g/mol), Ausbeute: 23,47 g (0,117 mol, 66 %);

Charakterisierung: farbloser Feststoff; $[\alpha]_D^{20} = -316,7$ ($c = 1,0$, $CHCl_3$); Schmp.: 37-39 °C; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

40 B.I.3. Synthese von D-Xylal (3)

45 Darstellung nach AAV-4: 4,00 g der Verbindung 2 (20 mmol) und 4,00 g wasserfreies Natriumcarbonat in 50 ml Methanol.

17

Summenformel: $C_5H_8O_3$ (MG = 116,12 g/mol), Ausbeute: 2,23 g (19 mmol, 95 %);

Charakterisierung: gelblicher Feststoff; $[\alpha]_D^{20} = -249,8$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$); Schmp.: 46,0-49,1 °C; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) und ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) bestätigt.

B.II. Synthese von D-Arabinal (9)

10 B.II.1. Synthese von 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- α -D-arabinopyranose (7)

Zu einer gerührten Suspension aus 43 g Natriumacetat in 236 ml Essigsäureanhydrid werden 50,00 g (0,33 mol) D-Arabinose (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %) portionsweise bei 115 °C nach dem Entfernen der Wärmezufuhr so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 118 °C steigt. Danach wird zwei Stunden bei 115 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz auf einen Liter Eiswasser gegossen, mit 500 ml Dichlormethan versetzt und 12 Stunden gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, mit 250 ml Wasser nachgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung: mehrfache Umkristallisation aus Ethanol.

Summenformel: $C_{13}H_{18}O_9$ (MG = 318,28 g/mol), Ausbeute: 55,03 g (0,17 mol, 52 %);

30

Charakterisierung: farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = -43,1$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$); Schmp.: 94,7 °C; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

35 B.II.2. Synthese von 3,4-Di-O-acetyl-D-arabinal (8)

55,00 g (0,173 mol) der Verbindung 7 werden in 15 ml Essigsäureanhydrid und 15 ml Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0 °C gibt man tropfenweise 100 ml Bromwasserstoff/Eisessig (33 %-ig) hinzu und läßt bei Raumtemperatur 2 h rühren. Die rohe Acetobromarabinose-Lösung wird bei 0 °C zu einer Reduktionsmischung aus 47,48 g Natriumacetat-Trihydrat, 300 ml Aceton, 80 ml destilliertem Wasser, 80 ml Essigsäure und 250 g aktiviertem Zinkpulver im Laufe von 1,5 h zugetropft. Dabei darf die Temperatur 10 °C nicht übersteigen. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 0 °C und dann noch weitere 1,25 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man vom Zink abfiltriert hat, wird der Filtrerrückstand mit einem Essig-

18

säure/Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen. Danach wird die Lösung einmal mit Eiswasser und dreimal mit kaltem Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt flashchromatographisch über eine Säulenfiltration (Petrolether (50/70)/Diethylether, 3:1).

Summenformel: $C_9H_{12}O_5$ (MG = 200,19 g/mol), Ausbeute: 11,58 g (58 mmol, 34 %);

Charakterisierung: viskoser Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +265,2$ ($c = 1,2$, $CHCl_3$); Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

15

B.II.3. Synthese von D-Arabinal (9)

Darstellung nach AAV-2: 5,70 g (28,5 mmol) der Verbindung 8 in 55 ml wasserfreiem Methanol.

20

Summenformel: $C_5H_8O_3$ (MG = 116,12 g/mol), Ausbeute: 3,10 g (26,7 mmol, 94 %);

Charakterisierung: farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = +238,7$ ($c = 0,5$, CH_3OH); Schmp.: 80,7 °C; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) und ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) bestätigt.

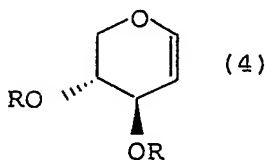
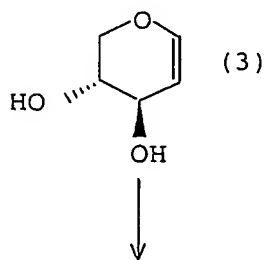
C. Synthese von erfindungsgemäßen Dotierstoffen auf Basis von D-Xylal (3) und D-Arabinal (9)

30

35

40

45

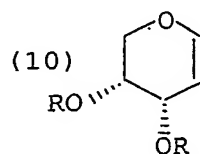
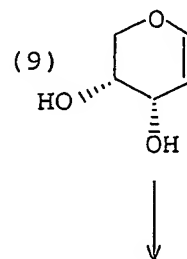


(4a): $R = H_{15}C_7O-Ph-Ph-CO$

(4b): $R = H_{15}C_7O-Ch-Ph-CO$

(4c): $R = H_3CO-Ph-CO$

(4d): $R = H_{17}C_8O-Ph-COO-Ph-CO$



(10a): $R = H_3CO-Ph-CO$

(10b): $R = H_{17}C_8O-Ph-COO-Ph-CO$

(Ph: 1,4-Phenylen; Ch: trans-1,4-Cyclohexylen)

19

C.I. Synthese von erfindungsgemäßen Dotierstoffen auf Basis von D-Xylal (3)

5 C.I.1. Synthese von 3,4-Di-O-(4''-heptyloxybiphenyl-4'-carbonyl)-D-xylal (4a)

Darstellung nach AAV-3. Zu Lösung 1 mit 686 mg (2,10 mmol) 4''-Heptyloxybiphenyl-4'-carbonsäure (Synthesevorschrift: S.-L. Wu et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A 1995, 10 264, 29-50) und 341 mg (2,10 mmol) N,N'-Carbonyldiimidazol in 4 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid (Reaktionstemperatur: 40 °C) wird Lösung 2 mit 122 mg (1,05 mmol) der Verbindung 3 in 2 ml N,N-Dimethylformamid zugetropft, Reaktionstemperatur 70 °C. Reinigung: Das eingeeengte Rohprodukt wird mit destilliertem Wasser 15 versetzt, filtriert, der Rückstand einmal mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

Summenformel: $C_{45}H_{52}O_7$ (MG = 704,91 g/mol), Ausbeute: 240 mg (0,34 mmol, 32 %);

20 Charakterisierung: farbloser Feststoff; $[\alpha]_D^{20} = -286,0$ (c = 0,5, $CHCl_3$); K 155,7-156,6 (Ch 147,0 BP) I; Ber.: C 76,68 H 7,44, Gef.: C 76,49 H 7,41; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

25 C.I.2. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-(trans-4''-heptylcyclohexyl)-benzoyl)-D-xylal (4b)

Darstellung nach AAV-3. Zu Lösung 1 mit 630 mg (2,08 mmol) 30 4'-(trans-4''-Heptylcyclohexyl)-benzoesäure (Synthesevorschrift: J.C. Liang, L. Chen, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989, 167, 253-258) und 340 mg (2,10 mmol) N,N'-Carbonyldiimidazol in 4 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid (Reaktionstemperatur: 40 °C) wird Lösung 2 mit 123 mg (1,06 mmol) der Verbindung 3 in 2 ml N,N-Dimethylformamid zugetropft, Reaktionstemperatur 65 °C. Reinigung: Das 35 eingeeengte Rohprodukt wird mit destilliertem Wasser versetzt, filtriert, der Rückstand einmal mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

40 Summenformel: $C_{45}H_{64}O_5$ (MG = 685,00 g/mol), Ausbeute: 210 mg (0,31 mmol, 29 %);

Charakterisierung: farbloser Feststoff; $[\alpha]_D^{20} = -218,9$ (c = 0,5, $CHCl_3$); K 125,4 (Ch <100) I; Ber.: C 78,90 H 9,42, Gef.: C 78,95 H 45 9,51; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

20

C.I.3. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-methoxybenzoyl)-D-xylal (4c)

Darstellung nach AAV-5 mit 118 mg (1,02 mmol) der Verbindung 3 in 2 ml Lösung aus Dichlormethan und Pyridin 1:1 und 182 mg (1,07 mmol) 4-Methoxybenzoesäurechlorid (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %). Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 3:1).

Summenformel: $C_{21}H_{20}O_7$ (MG = 384,39 g/mol), Ausbeute: 260 mg (0,68 mmol, 67 %);

Charakterisierung: farbloser Feststoff; $[\alpha]_D^{20} = -372,0$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$); Schmp.: 140,9 °C; Ber.: C 65,62 H 5,24, Gef.: C 65,65 H 5,27; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

C.I.4. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-D-xylal (4d)

20 C.I.4.1. Synthese von 4-(Benzoyloxy)-benzoesäure

17,3 ml (20,90 g, 149 mmol) Benzoylchlorid (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %) werden unter starkem Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 20,00 g (145 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %) und 12,00 g (300 mmol) Natriumhydroxid in 300 ml destilliertem Wasser und 30 ml Aceton über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit 750 ml destilliertem Wasser verdünnt. Der entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol/Ethanol/Ethylacetat (450 ml + 225 ml + 300 ml) umkristallisiert.

Summenformel: $C_{14}H_{10}O_4$ (MG = 242,23 g/mol), Ausbeute: 27,01 g (112 mmol, 77 %);

Charakterisierung: farblose Kristalle; Schmp.: 222,6 °C; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

C.I.4.2. Synthese von 4-(Benzoyloxy)-benzoesäurechlorid

10,00 g (41,3 mmol) 4-(Benzoyloxy)-benzoesäure und ein Tropfen N,N-Dimethylformamid werden in 40 ml Thionylchlorid unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Das überschüssige Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck destillativ weitestgehend entfernt und vom verbliebenen Rückstand zur vollständigen Entfernung zweimal mit Petrolether (50/70) im Vakuum codestilliert. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisa-

21

tion aus 150 ml Petrolether (50/70)/Ethylacetat 2:1, das Kristallisat wird mit 4 ml Petrolether (50/70) gewaschen.

Summenformel: $C_{14}H_9O_3Cl$ (MG = 260,68 g/mol), Ausbeute: 7,23 g
5 (27,7 mmol, 67 %);

Charakterisierung: farblose Kristalle; Schmp.: 134,0 °C; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, Benzol- d_6) bestätigt.

10 C.I.4.3. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-benzoyloxy-benzoyl)-D-xylal

Darstellung nach AAV-5 mit 594 mg (5,12 mmol) der Verbindung 3 in 5 ml wasserfreiem Pyridin und 2,998 g (11,50 mmol) 4-(Benzoyloxy)-benzoesäurechlorid in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan. Das

15 Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform).

Summenformel: $C_{33}H_{24}O_9$ (MG = 564,55 g/mol), Ausbeute: 333 mg (0,59 mmol, 12 %);

20

Charakterisierung: farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = -285,0$ ($c = 0,2$, $CHCl_3$); K 139,2 (Ch 127,9) I; Ber.: C 70,21 H 4,28, Gef.: C 70,26 H 4,28; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

25

C.I.4.4. Synthese von 3,4-Di-O-(4-acetyloxy-benzoyl)-D-xylal.

Darstellung nach AAV-5 mit 3,00 g (25,8 mmol) der Verbindung 3 in 130 ml Dichlormethan und 40 ml wasserfreiem Pyridin sowie 11,10 g
30 (55,9 mmol) 4-Acetyloxybenzoesäurechlorid (Synthesevorschrift: E. Nomura et al., J. Org. Chem. 2001, 66, 8030-8036) in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird aus 320 ml Ethanol/Toluol (7 : 1) umkristallisiert.

35 Summenformel: $C_{23}H_{20}O_9$ (MG = 440,41 g/mol), Ausbeute: 9,34 g (21,2 mmol, 82 %);

Charakterisierung: farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = -310,1$ ($c = 0,6$, $CHCl_3$); Schmp.: 145,6 °C; Ber.: C 62,73 H 4,58, Gef.: C 62,48 H
40 4,50; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

C.I.4.5. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-hydroxybenzoyl)-D-xylal

45 Darstellung nach AAV-6 mit 5,00 g (11,3 mmol) 3,4-Di-O-(4-acetyloxy-benzoyl)-D-xylal in 250 ml wasserfreiem Methanol sowie 2,10 g (22,0 mmol) Guanidin-Hydrochlorid und 1,07 g (19,8 mmol) Natrium-

22

methanolat in 100 ml wasserfreiem Methanol. Aufarbeitung: Methode 1.

Summenformel: $C_{19}H_{16}O_7$ (MG = 356,33 g/mol), Ausbeute: 3,75 g (10,5 mmol, 93 %);

Charakterisierung: farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = -363,8$ ($c = 0,5$, CH_3OH); Schmp.: 161,2 °C; Ber.: C 64,04 H 4,53, Gef.: C 63,67 H 4,54; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6) und ^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton- d_6) bestätigt.

C.I.4.6. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-D-xylal (4d)

15 Darstellung nach AAV-1 mit 400 mg (1,12 mmol) 3,4-Di-O-(4'-hydroxybenzoyl)-D-xylal, 609 mg (2,95 mmol) DCC und 626 mg (2,50 mmol) 4-Octyloxybenzoesäure in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird aus 70 ml Isopropanol umkristallisiert.

20 Summenformel: $C_{49}H_{56}O_{11}$ (MG = 820,98 g/mol), Ausbeute: 625 mg (0,76 mmol, 68 %);

Charakterisierung: farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = -223,8$ ($c = 0,6$, $CHCl_3$); K 120,9 Ch Zers.; Ber.: C 71,69 H 6,88, Gef.: C 71,37 H 6,96; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

C.II. Synthese von erfindungsgemäßen Dotierstoffen auf Basis von D-Arabinol (9)

30

C.II.1. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-methoxybenzoyl)-D-arabinol (10a)

Darstellung nach AAV-5 mit 3,00 g (25,8 mmol) der Verbindung 9 in 35 30 ml wasserfreiem Pyridin und 10,30 g (60,4 mmol) 4-Methoxybenzoesäurechlorid in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 7:1).

40 Summenformel: $C_{21}H_{20}O_7$ (MG = 384,39 g/mol), Ausbeute: 5,33 g (13,9 mmol, 54 %);

Charakterisierung: farbloser Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +281,1$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$); Ber.: C 65,62 H 5,24, Gef.: C 65,71 H 5,30; Struktur wurde 45 durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

23

C.II.2. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-D-arabinal (10b)

C.II.2.1. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-acetoxybenzoyl)-D-arabinal

5

Darstellung nach AAV-5 mit 400 mg (3,44 mmol) der Verbindung 9 in 20 ml Dichlormethan und 7 ml wasserfreiem Pyridin sowie 1,50 g (7,55 mmol) 4-Acetyloxybenzoesäurechlorid in 1,5 ml wasserfreiem Dichlormethan.

10

Summenformel: $C_{23}H_{20}O_9$ (MG = 440,41 g/mol), Ausbeute: 1,436 g (3,26 mmol, 95 %);

15

Charakterisierung: farbloser Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +146,7$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$); Ber.: C 62,73 H 4,58, Gef.: C 62,72 H 4,53; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

C.II.2.2. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-hydroxybenzoyl)-D-arabinal

20

Darstellung nach AAV-6 mit 1,200 g (2,72 mmol) 3,4-Di-O-(4'-acetoxybenzoyl)-D-arabinal in 160 ml wasserfreiem Methanol sowie 0,242 g (2,53 mmol) Guanidin-Hydrochlorid und 0,131 g (2,42 mmol) Natriummethanolat in 20 ml wasserfreiem Methanol. Aufarbeitung:

25 Methode 1.

Summenformel: $C_{19}H_{16}O_7$ (MG = 356,33 g/mol), Ausbeute: 950 mg (2,67 mmol, 98 %);

30 Charakterisierung: farbloser Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +108,6$ ($c = 0,7$, $CHCl_3$); Ber.: C 64,04 H 4,53, Gef.: C 63,51 H 4,52; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6) und ^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton- d_6) bestätigt.

35 C.II.2.3. Synthese von 4-Octyloxybenzoesäure

17,64 g (128 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %) und 14,32 g (255 mmol) Kaliumhydroxid werden in 30 ml destilliertem Wasser gelöst und in 260 ml Ethanol gegeben. Nach der Zugabe von 33,0 g (29,7 ml, 0,17 mol) 1-Bromoctan (Fa. Aldrich, Reinheit 99 %) wird die Lösung unter Rühren 24 h zum Sieden erhitzt. Danach werden nochmals 14,32 g (255 mmol) Kaliumhydroxid hinzugegeben und weitere zwei Stunden unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsansatzes wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt, der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen und mit 2 M Salzsäurelösung stark angesäuert.

24

Der Rückstand wird mit Chloroform extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und aus Aceton umkristallisiert.

Summenformel: $C_{15}H_{22}O_3$ (MG = 250,34 g/mol), Ausbeute: 26,1 g (104,5 mmol, 81 %);

Charakterisierung: farblose Kristallnadeln; K 101 S_A 107 N 146 I; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

10 C.II.2.4. Synthese von 3,4-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-D-arabinal (10b)

Darstellung nach AAV-1 mit 0,788 g (2,21 mmol) 3,4-Di-O-(4'-hydroxybenzoyl)-D-arabinal, 1,240 g (6,01 mmol) DCC und 1,127 g (4,50 mmol) 4-Octyloxybenzoesäure in 80 ml wasserfreiem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird aus 40 ml Isopropanol umkristallisiert.

Summenformel: $C_{49}H_{56}O_{11}$ (MG = 820,98 g/mol), Ausbeute: 1,227 g (1,49 mmol, 67 %);

Charakterisierung: farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = +138,5$ ($c = 0,6$, $CHCl_3$); Schmp.: 75,5-75,9 °C; Ber.: C 71,69 H 6,88, Gef.: C 71,42 H 6,97; Struktur wurde durch 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) und ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) bestätigt.

D. Messung der HTP an ausgewählten erfindungsgemäßen Dotierstoffen

30 Es wurden HTP-Werte gemäß der in A.II. beschriebenen Verfahrensweise in ZLI 1840 bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

35

40

45

Verbindung	HTP (in μm^{-1})
4a	+29
4b	+26
4c	+30
4d	+35
10a	+13
10b	+30

Chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindungen

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindungen und deren Diastereomere und die Verwendung dieser Verbindungen als chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Systeme.

- 10 Weiter betrifft die Erfindung nicht polymerisierbare oder polymerisierbare flüssigkristalline Zusammensetzungen, welche mindestens eine erfindungsgemäße chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindung enthalten, die Verwendung dieser nicht polymerisierbaren oder polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen für
- 15 die Herstellung optischer Bauelemente, die Verwendung der polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten, zur Herstellung von Dispersionen und Emulsionen, Filmen oder Pigmenten sowie solche optischen Bauelemente, bedruckte oder beschichtete Substrate, Dispersionen und
- 20 Emulsionen, Filme und Pigmente.

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.